

Ammoniaks noch ein exothermischer Vorgang. Dagegen ist die Wärmetönung in den (hier allein in Betracht kommenden) wässrigen Reactionen für $(\text{NaOH Aq.}, \text{HCl Aq.})$ mit 13,74 derjenigen für $(\text{}^1_2 \text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ Aq.}, \text{HCl Aq.})$ mit 13,95 fast genau gleich. Soweit man überhaupt hier Nutzen von der Thermochemie ziehen kann, macht sie nur klar, warum bei dem Ammoniaksodaprocess keine tief eingreifenden, kraftverzehrenden chemischen Reactionen auftreten, und der vermittelnde Stoff auch vollständig wiedergewonnen wird, während auf der anderen Seite gerade wegen dieser Verhältnisse nur das Natrium des Kochsalzes in nutzbare Form übertritt, das Chlor aber in einer genau ebenso passiven Form wie im Kochsalz bleibt, nämlich als Chlorcalcium. Sowie man daran geht, das Chlor aus diesem in einer Form von grösserem Energiegehalt auch nur als Salzsäure, oder gar erst als freies Chlor abzuspalten, so muss man wieder in dieselbe Klasse der kraftverzehrenden Umwegs-Reactionen wie beim Leblancprocess eintreten, und da diese nicht wie bei dem letzteren, beiläufig und kostenlos das Chlor schon in eine sehr active Form, als HCl , überführen, sondern ausdrücklich zu diesem Zwecke angestellt werden müssen, so ist bis jetzt der Kostenpunkt ein Hinderniss für die wirkliche Gewinnung von HCl und Cl bei der Ammoniaksodafabrikation gewesen. Selbstredend kann dieses Hinderniss, das grossentheils auf zu hohen Kohlenverbrauch für eine bestimmte Production von Chlor herauskommt, durch weitere Erfindungen beseitigt werden. Ob dieses einer der schon vorliegenden Erfindungen von Solvay, Péchiney u. A. wirklich gelungen ist, kann zur Zeit weder mit Bestimmtheit bejaht noch verneint werden.

Zürich, Februar 1888.

Mittheilungen aus Schmitt's Laboratorium in Wiesbaden.

2. Studien aus dem Gebiete der Chemie der Lebensmittel und der Verbrauchs- gegenstände.

Von

Bruno Röse.

[Fortsetzung v. S. 31.]

b) Zur Analyse der Milch. Fettbestimmung.

Wohl auf keinem Gebiete der Nahrungs-
mittelchemie ist bisher eine so rege und

vielseitige Thätigkeit von Seiten der Chemiker und Hygieniker entfaltet worden, wie auf dem der Milch. — Durch die grosse Bedeutung, die der Milch als einem der wichtigsten Nahrungsmittel zukommt, ist eine eingehende Bearbeitung dieses Gegenstandes umsomehr geboten, als kein anderes Lebensmittel in gleichem Maasse der Verfälschung ausgesetzt ist.

Es ist wohl kaum eine Frage, dass derartige Zustände durch mangelhafte Untersuchungsmethoden und noch schlechtere Controleinrichtungen nicht unwesentlich unterstützt worden sind.

Die Litteratur über das Capitel „Milch“ hat im Laufe der Zeit einen sehr bedeutenden Umfang angenommen, und speciell auf dem Gebiete der Untersuchungsmethoden sind so unzählige Vorschläge gemacht worden, dass mit einer kurzen Darstellung bez. kritischen Beleuchtung derselben mit geringer Mühe ein umfangreicher Band zu füllen wäre.

Der Gesichtspunkt, der vom Nahrungsmittelchemiker im engeren Sinne bei der Beurtheilung einer Milch eingenommen wurde, beschränkte sich meist auf die Ermittlung des spec. Gewichtes, der Trockensubstanz, des Fettes und der Asche.

Auf die unbedingte Nothwendigkeit, auch den Milchzucker in den Kreis der Betrachtung zu ziehen, wird in einer späteren Veröffentlichung Bezug genommen werden.

Wenn auch schon von Seiten einzelner Chemiker der Stand der Untersuchungsmethoden für Milch mit begeisterten Worten, wissenschaftlich genommen, als auf der Höhe der Zeit befindlich geschildert worden ist, bin ich doch der Ansicht, dass wir es in dieser Hinsicht noch nicht „so herrlich weit“ gebracht haben.

Den gleichzeitigen Anforderungen von Zuverlässigkeit, Schärfe und Einfachheit verbunden mit allgemeiner Anwendbarkeit hat bisher keine der Methoden, die heutzutage in der Praxis in erster Linie Anwendung gefunden haben, genügen können.

Für heute möchte ich mich auf einen ganz kurzen kritischen Überblick über die hervorragendsten Methoden, nach denen man in den meisten chem. Laboratorien den Fettgehalt der Milch zu ermitteln pflegt, beschränken.

Es kommt hier ausser der gewichtsanalytischen Bestimmung noch das aräometrische Verfahren von Soxhlet, das Lactobutyrometer, der Lactokrit und vielleicht noch die Methode von Adams in Betracht.

Dem gewichtsanalytischen Verfahren mit Seesand oder Gyps kann man, besonders in

der von Fleischmann (Chemzg. 1884 S. 70) empfohlenen Ausführungsweise, den Vorwurf der Ungenauigkeit oder Unzuverlässigkeit der Resultate in keiner Weise machen. — Nur in Bezug auf Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung, vielleicht auch auf allgemeine Anwendbarkeit, lässt es zu wünschen übrig.

Das Verfahren mit Seesand liefert nur bei ganzer Milch, das mit Gyps dagegen auch für Magermilch, sofern die Bestimmung in sorgfältigster Weise zur Ausführung kommt, zuverlässige Werthe.

Da man das Gypsverfahren, wegen des lästigen, leicht mit Verlusten verknüpften Pulvers des Trockenrückstandes nur da anwenden wird, wo es nicht umgangen werden kann, so ist man häufig im Unklaren bei Ausführung der gewichtsanalytischen Bestimmung, welches von beiden Verfahren, das mit Seesand oder Gyps in Anwendung zu kommen hat, besonders da sich volle Milch von Magermilch durch das blosse Aussehen nicht mit genügender Sicherheit unterscheiden lässt. Eine vorausgehende Bestimmung des spec. G. der Milch könnte hier bis zu einem gewissen Grade Aufschluss geben, erscheint aber im grossen Ganzen für den Milchemiker entbehrlich.

Die gewichtsanalytische Fettbestimmung erfordert einen Zeitaufwand von 4 bis 5 Stunden.

Die mit dem aräometrischen Verfahren von Soxhlet (Ztschrft. d. landw. Vereins in Bayern 1880) zu erzielenden Resultate stimmen mit den nach der Gewichtsanalyse ermittelten Werthen in durchaus befriedigender Weise überein.

Das Gelingen der Methode hängt indessen sehr vom Fettgehalte der Milch und von der Art der Ausführung ab. Damit die Ätherschicht die Gesamtmenge des Fettes aufnehmen, hat das Schütteln in ganz besonderer Art zu geschehen und muss lange Zeit fortgesetzt werden. Eine genügende Trennung der Äther-Fettlösung tritt nur dann ein, wenn die Intensität des Schüttelns sich innerhalb gewisser Grenzen hält. Die Abscheidung der Fettlösung erfolgt besonders langsam bei höheren Fettgehalten (die Tabelle erstreckt sich überhaupt nur bis zu 5,12 Proc. Fett) und unterbleibt bei Magermilch vollständig, wenn derselben nicht Seifenlösung zugesetzt wird, aber auch in diesem Falle erfolgt die Trennung nur schwierig.

Das Lactobutyrometer mag wohl noch in manchen chemischen Laboratorien in der von Tollens und Schmidt (Z. anal. 1880 S. 373) verbesserten Form zur Anwendung kommen. Dasselbe genügt auch vielleicht

zur Ausübung der Marktcontrole, für genaue Fettbestimmungen dagegen erweist sich dasselbe durchaus ungeeignet. Ist der Fettgehalt einer Milch kleiner als 2,9 oder grösser als 3,5 Proc., so können die mittels des Lactobutyrometers erhaltenen Zahlen um ein Beträchtliches — bis zu 1 Proc. — vom wahren Werthe abweichen.

Der Lactokrit hat beim Vergleich mit dem aräometrischen Verfahren Soxhlet's sehr zufriedenstellende Resultate gegeben, wenigstens gilt dies für Vollmilch. Bei Magermilch dagegen soll nach einer Mittheilung des Bergedorfer Eisenwerks (Viertelj. d. Chemie d. Nahrungs- u. Genussmittel 2. Jahrg. S. 196) die Bestimmung stets zu niedrig ausfallen, so dass Fehler bis zu 0,3 Proc. bei der Bestimmung vorkommen können.

Die Handhabung des Lactokrits erfordert ziemlich viel Übung und Geschicklichkeit und seine Anwendung macht die gleichzeitige Anschaffung eines Laval'schen Separators nöthig. Da der Preis des Apparates ein sehr hoher ist, so wird er sich weniger zum Gebrauch im Laboratorium als vielmehr zur Anwendung im Molkereibetriebe eignen.

Auch die Fettbestimmungsmethode von Adams (Repert. 1885 S. 131) hat unter den deutschen Chemikern Anhänger gefunden. Besonders ist es Skalweit (Repert. 1887 S. 383), der dieselbe wegen der hohen Fettzahlen, die damit im Vergleich zur aräometrischen Bestimmungsweise Soxhlet's erzielt wurden, aufs Wärmste empfohlen hatte. Derselbe hielt die mittels Adam's Methode erhaltenen Werthe — weil grösser — für die richtigeren und war der Ansicht, dass die von Soxhlet ausgearbeitete Tabelle einer Revision bedürfe. Die Zahlen Adam's stellen sich aber aus einem sehr einfachen Grunde höher als diejenigen Soxhlet's. Beim Aufsaugen der Milch mittels des Papierstreifens gelingt es nicht, die Gesamtmenge der Milch auf den Streifen zu übertragen.

Vorzugsweise sind es die leichten, fettreichen Antheile derselben, welche von dem Papier aufgenommen werden. Die mit dem Bechergläschen zurückgewogene Milch wird sich als relativ fettarm erweisen.

Die Zuverlässigkeit der nach Soxhlet erhaltenen Zahlen, die ja mit den nach dem gewichtsanalytischen Verfahren ermittelten gut übereinstimmen, geht auch aus dem späterhin zu erbringenden Beweis für die Richtigkeit der nach meiner Methode erhaltenen Werthe hervor, die ihrerseits mit den nach dem gewichtsanalytischen Verfahren erzielten sich nahezu decken.

Keine der soeben besprochenen Methoden kann somit den oben erwähnten Anforderungen in ausreichendem Maasse genügen. Es wurden aus diesem Grunde seit nahezu zwei Jahren im hiesigen Laboratorium Versuche angestellt, welche eine genaue, unter allen Umständen sich bewährende, einfach und rasch auszuführende Bestimmung der Bestandtheile der Milch anstrebten.

Die Bearbeitung der Capitel: Trockenrückstand, Milchzucker, Eiweissstoffe und Verlauf des Sauerwerdens der Milch u. s. w. wurde in Gemeinschaft mit Herrn Rüben unternommen. Die Ausarbeitung meines Verfahrens zur Ermittlung des Fettgehaltes, das schon seit ungefähr 1 1/2 Jahren am hiesigen Laboratorium praktische Anwendung findet, soll zuerst mitgetheilt werden.

Das Fett ist in der Milch in Form ausserordentlich fein vertheilter, mikroskopischer Tröpfchen enthalten und kann derselben durch Schütteln mit guten Lösungsmitteln, wie Äther, oder Petroläther, die selbst mit Milch nicht mischbar sind, nicht oder doch nur sehr unvollkommen entzogen werden.

Die lösende Wirkung kann erst dann voll und ganz zur Geltung kommen, wenn durch irgend ein Mittel innige Berührung des Lösungsmittels mit dem Fette hergestellt wird.

Unter den Mitteln, welche ein Aufheben des Gleichgewichtszustandes der in der Milch bestehenden Emulsion zu bewirken im Stande sind, haben seither Alkohol, Kalilauge und Essigsäure bei der quantitativen Bestimmung des MilCHFettes in der chemischen Analyse Verwendung gefunden.

Nach Soxhlet wirkt der Alkohol bei gleichzeitiger Anwesenheit der mehrfachen Menge von Äther in der Weise auf die in der Milch in halb gelöstem oder gequollenem Zustande befindlichen Eiweisskörper ein, dass er dieselben nach Entziehung des Quellungswassers zum Gerinnen bringt. Das Fett kann alsdann durch den Äther in Lösung übergeführt werden.

Die Wirkung der Kalilauge auf Milch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Äther muss hauptsächlich als eiweisslösende aufgefasst werden. Wenn die Lösung hier auch nur eine partielle genannt werden kann, denn die Eiweissstoffe befinden sich auch nach der Einwirkung noch theilweise im gequollenem Zustande, so ist dieselbe doch ausreichend, um bei innigem Mischen vollständiges Übergehen des Fettes in den Äther zu veranlassen. Die Beschaffenheit der wässrigen Lösung gestattet allerdings auch bei längerem Stehen keine vollständige

Trennung von der das Fett enthaltenden Ätherschicht.

Eine vollständige Lösung der Eiweissstoffe tritt dagegen ein, wenn neben Kalilauge auch gleichzeitig Alkohol und Äther in hinreichender Menge (auf 1 Vol. Milch 2 Vol. Alkohol und 3 bis 4 Vol. Äther) mit Milch durch Schütteln in innige Berührung gebracht wird.

Die ausser sämmtlichem Fett noch geringe Mengen von Milchzucker und Eiweisskörpern enthaltende Ätherschicht trennt sich jetzt leicht und vollständig von der wässrig-alkoholischen Milchzucker-Eiweisslösung.

Verwendet man nun hierbei anstatt reinen Äthers als fettlösendes Mittel ein Gemisch von Äther und Petroläther zu gleichen Theilen, so wird einerseits die gesammte Fettmenge von der oberen Schicht aufgenommen, während andererseits jedes Eintreten von Milchzucker und Eiweissstoffen in dieselbe vollständig vermieden wird. Die Trennung der beiden Schichten erfolgt fast augenblicklich nach dem Durchschütteln.

Da man auf diese Art in der Lage ist, eine bekannte Milchmenge durch gleichzeitige Einwirkung von Alkali, Alkohol, Äther und Petroläther auf einfachste Weise in 2 völlig scharf von einander geschiedene Schichten trennen zu können, von denen die untere die Gesammtmenge der Eiweissstoffe, des Milchzuckers und der Salze und die obere ausser dem Fett nur noch leicht flüchtige Stoffe enthält, so ist man hierdurch in den Stand gesetzt, durch Bestimmung des nicht flüchtigen Rückstandes in einem abgemessenen Theil des bekannten Gesamtvolums der Äther-Petrolätherschicht einen durchaus scharfen Rückschluss auf die Gesammtmenge des in der Probe enthaltenen Fettes ziehen zu können.

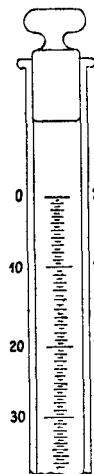
Die von mir auf diese Thatsachen gegründete Methode zur quantitativen Bestimmung von MilCHFett ist die folgende:

Ungefähr 20 g Milch werden in einem kleinen etwa 50 cc fassenden Kölbchen abgewogen und mit 2 cc Ammoniakflüssigkeit (an Stelle von Kalilauge) versetzt. Es tritt jetzt theilweise Lösung der Eiweissstoffe ein und die Flüssigkeit erscheint in Folge dessen transparent.

Alsdann wird die ammoniakalische Flüssigkeit in einen Apparat übergeführt, in welchem das Volum der später zu erzielenden Schichten festgestellt werden soll.

Es dient zu diesem Zwecke eine in halbe Cubikcentimeter getheilte Scheidebürette von etwa 230 cc Inhalt, deren Verschluss am Halse durch einen eingeschliffenen Stöpsel

und am unteren Ende mittels eines durchbohrten Glasbannes bewirkt werden kann.



Nebenstehende Abbildung (Fig. 33) möge den Apparat versinnbildlichen. Die Länge des Rohres beträgt etwa 60 cm und die Dicke desselben 2,5 cm. Die Theilung des Apparates beginnt bei dem durchbohrten Hahne und endigt in genügender Entfernung vom oberen Verschluss, so dass hinreichend Raum vorhanden bleibt, um Durchschütteln bewirken zu können. Die Scala der Röhre ist in halbe Cubikcentimeter eingetheilt, gestattet indessen ein Abschätzen bis auf 0,1 bis 0,2 cc genau.

Das vollständige Überführen der ammoniakalischen Milchflüssigkeit aus dem Kölbchen in den getheilten Cylinder erfolgt durch Nachspülen mittels Wassers und Alkohols.

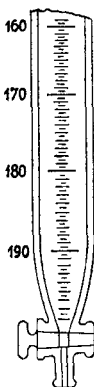


Fig. 33.

Vor dem Umfüllen wird der Rand des Kölbchens mit einem sehr dünnen Überzug von Talg oder Vaseline versehen, um seitliches Abfließen der Milchflüssigkeit zu verhindern. Die Verwendung dieser Mittel hat durchaus nichts Bedenkliches, denn wenn es sich auch um eine Fettbestimmung handelt, so ist die Menge des zum Einfetten benutzten Schmiermittels an sich sehr geringfügig, und ausserdem sind die beim Auswaschen zur Verwendung gelangenden Flüssigkeiten in der Kälte, während der kurzen Zeit, in der eine Berührung stattfindet, keinerlei Fett aufzulösen im Stande.

Zum Nachspülen benutzt man zunächst, um das Entfernen der Hauptmasse der am Kölbchen haftenden Milchtheile zu erreichen, Wasser und zwar 2 Mal je 5 cc. Hierauf werden die letzten Reste von Fett mittels 3 Mal je 15 cc Alkohol absol. aus dem Kölbchen in die Burette übergespült.

Bei dem Abmessen von Wasser sowohl, als auch von Weingeist kommt es auf irgend welche Genauigkeit nicht an, vielmehr sind die Verhältnisse so gewählt, dass auch bei Abweichung um mehrere Cubikcentimeter durchaus zuverlässige Resultate erhalten werden müssen.

Das zur Aufnahme des Fettes bestimmte Gemisch von Äther und Petroläther zu gleichen Theilen (anstatt des Petroläthers kann auch ein leicht und vollständig aus dem Wasserbade flüchtiges Benzin benutzt werden)

wird jetzt in dem Maasse hinzugefügt, dass die obere Fläche der Schicht zwischen 190 und 200 cc zu stehen kommt, also auch hier ist genaues Abmessen unnöthig.

Nachdem der Apparat in dieser Weise beschickt worden ist, wird derselbe mittels des eingeschliffenen Stöpsels, der zuvor mit Wasser benetzt wurde, verschlossen. Damit beim Durchschütteln der Stöpsel nicht herausgeschleudert werden kann, empfiehlt es sich denselben am Halse festzubinden.

Beim Aufschichten des zum Nachspülen dienenden Alkohols zeigen sich an der Berührungszone der Flüssigkeiten flockige Casein-Ausscheidungen, die aber bei dem späteren Durchschütteln in kurzer Zeit verschwinden.

Das Durchschütteln, oder vielmehr Durchschwenken, braucht nicht sehr heftig zu sein und auch nicht längere Zeit, wie bei Soxhlet's aräometrischer Bestimmung oder bei Liebermann's Methode fortgesetzt zu werden. Nach dem Verschwinden der oben erwähnten Ausscheidung, was gewöhnlich nach 1 bis 2 Minuten erfolgt, überlässt man den Apparat der Ruhe.

Nach viertelstündigem Stehen bleibt der Stand der Schichten unverändert. Der an der Grenze in Form sehr kleiner Tröpfchen noch erfolgende gegenseitige Austausch der Schichten übt auf das endgültige Volum keinen bemerkenswerthen Einfluss mehr aus. Jedenfalls ist die obere Zone der Fettschicht völlig frei von allen Antheilen der wässrigen Schicht. Man schreitet jetzt zum Ablesen. Die wässrige Schicht nimmt etwa einen Raum von 70 bis 75 cc und die der Fettlösung etwa 120 bis 125 cc ein.

Mittels einer genauen Pipette entnimmt man jetzt 25 cc der oberen Schicht und bringt die ätherische Lösung, welche ausser Fett, Äther und Petroläther nur noch geringe Mengen von Alkohol, aber keine Spur von Wasser enthält, in ein kleines tarirtes Kölbchen.

Nachdem die Hauptmasse des Äthers und Petroläthers im Wasserbade verflüchtigt worden ist — 5 Minuten genügen hierzu in der Regel — bringt man das Kölbchen in ein auf etwa 85 bis 90° erwärmtes Glycerinbad und lässt einen 10 Minuten andauernden trocknen Luftstrom mittels Saugpumpe o. dgl. hindurchgehen. Zum Trocknen des Fettes genügt so überaus kurze Zeit, weil die Menge desselben verhältnissmässig gering ist und in seltenen Fällen 0,2 g übersteigt. Ausserdem begünstigt die Abwesenheit allen Wassers das schnelle Austrocknen ungemein.

Wasserhaltiges Fett besitzt die unangenehme Eigenschaft, geringe Antheile an Wasser hartnäckig längere Zeit zurückzuhalten. Das

specifisch leichtere Fett hüllt das Wasser ein und schützt dasselbe vor rascher Verdunstung. Aus diesem Grunde braucht bei dem Trocknen des wasserfreien Fettes die Temperatur des Bades 90° nicht zu übersteigen, ein Umstand, der das Fett vor Entmischung und Zersetzungen, die dasselbe schon bei 100° leicht erleidet, schützt.

Die Verwendung des Glycerinbades hat vor der des Wasserbades den grossen Vorzug, dass der Stand lange Zeit unverändert bleibt, und dass Glasgefässe durch Glycerin nicht in dem Maasse wie durch heisses Wasser angegriffen werden und Gewichtsabnahme erfahren können.

Das Austrocknen des Luftstromes wird in einer mit conc. Schwefelsäure beschickten Waschflasche vorgenommen. Das Rohr, welches dem Kölbchen trockne Luft zuführt, ragt bis in den unteren Theil desselben.

Nachdem das Fett im Kölbchen genügend getrocknet ist (etwa 10 Minuten), wird das an demselben haftende Glycerin durch Waschen mit Wasser entfernt und das Fett nach hinreichendem Abkühlen im Kölbchen gewogen. Für den Fall, dass mehrere Bestimmungen gleichzeitig vorzunehmen sind, bringt man die Kölbchen am besten neben einander in ein gemeinsames Glycerinbad, das vorthellhaft in ähnlicher Weise construirt ist, wie das zur gleichzeitigen Bestimmung mehrerer Extracte bei Bierproben in der Liebig'schen Trockenente benutzte, dessen Einrichtung wohl als bekannt vorausgesetzt werden darf.

Der zum Ausschütteln dienende Apparat ist gleichzeitig so eingerichtet, dass eine Bestimmung der Menge des Nichtfettes und der Asche mit demselben vorgenommen werden kann. Hierauf wird später an dieser Stelle Bezug genommen werden.

Zunächst handelte es sich darum, bei einer grösseren Anzahl von Milchproben das Verhältniss der nach meiner und der nach einer als zuverlässig bekannten alten Methode sich ergebenden Fettzahlen festzustellen.

Als durchaus sicher konnte ausser der gewichtsanalytischen Seesand- beziehungsweise Gypsmethode nur noch das aräometrische Verfahren von Soxhlet näher ins Auge gefasst werden. Da ich bei meinen Untersuchungen Versuche sowohl mit fettreicher, als auch mit sehr fettarmer Milch anzustellen hatte und da Soxhlet's Methode, wie schon oben erwähnt, bei fettreicher Milch meist langsame und sehr unvollkommene Abscheidung der Ätherschicht zeigt und bei Magermilch ohne Anwendung von Seife häufig ganz versagt, so entschied ich mich für das im Allgemeinen weniger angenehm auszuführende gewichtsanalytische Verfahren.

Ausserdem kamen bei meinen Versuchen in einzelnen Proben Fettgehalte vor, wie sie Soxhlet in seiner Tabelle gar nicht vorgesehen hat. Bei einer Probe hatte ich sogar eine Milch mit einem Fettgehalte von 5,70 Proc. zu verzeichnen. Soxhlet's Tabelle erstreckt sich nur bis zu einem Gehalte von 5,12 Proc. Diese durch so hohen Fettgehalt ausgezeichnete Milch entstammte der hiesigen, unter Controle stehenden Rath'schen Milchkuranstalt und war noch obendrein Mischmilch von mehreren Kühen.

Bei ganzer Milch kam die Seesandmethode und bei abgerahmter das Gypsverfahren zur Anwendung.

Bei Ausführung des Seesand-Verfahrens wurden 10 g Milch in Arbeit genommen und auf eine möglichst beträchtliche, einem mittelgrossen Szombathi-Soxhlet'schen Verdrängungs-Apparate angepasste Menge Sand oder Gyps übertragen. Beim Eindampfen der Milch mit dem Sande wurde, um Bildung dickerer Krusten zu vermeiden, besonders gegen Ende der Operation, sorgfältig umgerührt, so dass die mit der Milch überzogenen Sandkörner weder an der Schale hafteten, noch Neigung zum Aneinanderbacken zeigten und leicht in die Papierhülse eingefüllt werden konnten. Die am Glasstabe und an der Schale befindlichen Fetttheile wurden mittels Äther der in dem Verdrängungsapparat bereits eingesetzten Papierhülse zugeführt.

Bei Anwendung von Gyps wurde in entsprechender Weise verfahren, nur konnte hier ein Pulverisiren des Trockenrückstandes nicht umgangen werden. Zur Vermeidung aller Verluste wurde dieses mit grösster Vorsicht vorgenommen. — Die Extractionsdauer betrug in sämmtlichen Fällen 3 Stunden.

Das Trocknen des Fettes wurde nach dem Abdestilliren des Äthers aus dem Wasserbade im Glycerinbade bei 85 bis 90° mittels eines trockenen Luftstromes in der oben näher beschriebenen Weise bewirkt.

Bei Gelegenheit der Bearbeitung des Seesandverfahrens machte ich eine neue nicht uninteressante Beobachtung.

Einerseits handelte es sich bei meiner Parallelversuchsreihe darum, Aufschluss über die Grösse des Versuchsfehlers meines Verfahrens, verglichen mit der Sandmethode zu bekommen und andererseits darum, festzustellen, welchen Einfluss ein mehrtägliches Stehen der abgewogenen Proben, die sich in einem Zustand befanden, in welchem irgend welche Veränderung derselben, wenigstens in Bezug auf den Fettgehalt nicht anzunehmen war, auf das in frischem Zustand der Proben mit aller Schärfe ermittelte Resultat haben würde.

Die nach meiner Methode zu analysirenden Proben der zu den Parallelversuchen bestimmten Milch waren unmittelbar nacheinander in kleine Kölbchen abgewogen und dort mit der nöthigen Menge Ammoniakflüssigkeit versetzt worden.

Diejenigen Proben derselben Milch, welche nach dem Seesandverfahren untersucht werden sollten, wurden dagegen unmittelbar nach dem Einwiegen eingedampft, getrocknet und der Papierhülse einverleibt.

Das Ausschütteln in der Scheideburette. bez. Extrahiren im Verdrängungsapparate, wurde an vier auf einander folgenden Tagen vorgenommen und es zeigte sich hierbei, dass, während die nach meiner Methode untersuchten Proben vom ersten bis zum vierten Tage fast völlig gleiche Werthe für den Milchfettgehalt ergeben hatten, die nach dem Seesandverfahren analysirten Proben zwar am ersten Tage genügende Übereinstimmung mit den nach meiner Methode ermittelten Zahlen zeigten, aber von da an von Tag zu Tag sehr beträchtliche Abnahmen im Fettgehalte aufwiesen.

Die Schwankungen innerhalb der Einzelbestimmungen erwiesen sich nach dem Seesandverfahren am ersten Tage ebenso gross, als die nach dem meinigen während der Dauer der vier Versuchstage.

Die Abweichungen nach meinem Verfahren betrugen 0,03 Proc., diejenigen dagegen nach der Seesandmethode vom ersten zum zweiten Tage im Mittel 0,27 Proc., vom ersten zum dritten Tage 0,86 Proc. und endlich vom ersten zum vierten Tage 1,59 Proc., also fast die Hälfte der gesamten Fettmenge. — Auf welche Weise sich diese auffällige Abnahme im Fettgehalte erklären lässt, ist mir unverständlich geblieben.

Das Aufbewahren der nach der Seesandmethode zu untersuchenden Proben im eingetrockneten Zustand in der Papierhülse, das an sich wenig bedenklich erscheint, mag wohl schon oft zu groben Irrthümern Anlass gegeben haben, umsomehr, als die Resultate der Seesandmethode als recht zuverlässig betrachtet wurden.

Es gilt allgemein als feststehende Regel, die Untersuchung von Milchproben sofort nach deren Einlieferung in Angriff zu nehmen und zwar mit Recht, denn der bisherige Stand der Untersuchungsmethoden gestattete nur ein Analysiren solcher Proben, die sich noch im unverdorbenen, möglichst säurefreien Zustande befinden.

Wie oft mag sich nun mancher Chemiker, dem gleichzeitig eine grössere Anzahl von Milchproben zur Untersuchung vorgelegt wurde, schon in der Lage befunden haben,

aus Mangel an der zur sofortigen Inangriffnahme erforderlichen Anzahl von Fettextractionsapparaten die Proben, die doch sämtlich sofort in Arbeit zu nehmen waren, wenigstens in einen Zustand überzuführen, in welchem nach seiner Ansicht eine weitere Veränderung, wenigstens bezüglich des Fettgehaltes, nicht zu befürchten war. Der betreffende Chemiker wird sich für den Fall sehr niedriger Fettzahlen auf die Zuverlässigkeit der sonst sehr brauchbaren Seesandmethode verlassen haben.

Zum Beweise dafür, dass der nach meiner Methode erhaltene, als Milchfett gewogene Körper thatsächlich keine fremden Stoffe enthält, wurde bei einer Milch die gesammte Äther-Petrolätherschicht, die 0,9203 g Fett enthielt, eingedampft, im Glycerinbade bei 85° von allen flüchtigen Stoffen befreit und hierauf in reinem Benzin gelöst. Die Lösung des Fettes zeigte eine sehr schwache Trübung. Zur quantitativen Bestimmung der ungelöst gebliebenen Substanz wurde die Flüssigkeit durch ein bei 100° getrocknetes, gewogenes Filter filtrirt und vollständiges Auswaschen mittels eines Szombathi-Soxhlet'schen Verdrängungsapparates erreicht. Nach dem Trocknen wurde das Filter zurückgewogen. Das Gewicht der dem Fett beigemischt gewesenen fremden Stoffe betrug 0,0003 g, eine sicherlich zu vernachlässigende Menge.

Um bei meinem Verfahren ferner festzustellen, ob die ätherische Schicht die Gesamtmenge des Fettes aufgenommen habe, oder ob ein Theil desselben in der wässrig-alkoholischen, auch geringe Mengen von Äther enthaltenden untern Schicht zurückgeblieben wäre, wurde dieselbe so vollständig als möglich mittels des Glashahns von allen Antheilen der obern ätherischen Fettlösung getrennt und ein zweites Mal in einer anderen Scheideburette der oben angegebenen Form mit einer frischen Menge des Äthergemisches ausgeschüttelt. Die Menge des nach dem Eindampfen der Gesamtätherschicht im Kölbchen zurückbleibenden Stoffes, der sich bei der späteren Prüfung thatsächlich als Fett erwies, betrug 0,015 Proc. der Milch.

Die geringe Menge Äther, welche in die wässrige Milchzucker-Eiweisslösung beim Durchschütteln eintritt, besitzt also die Fähigkeit im Verein mit dem Alkohol eine, wenn auch nur sehr geringfügige Menge Milchfett in Lösung zu halten. Die der Bestimmung entzogene Menge Fett von 0,015 Proc. würde also jeder Einzelbestimmung hinzuzuzählen sein.

Auf diese Weise konnte der Beweis für die Zuverlässigkeit meines Verfahrens in einfacher und scharfer Weise erbracht werden.

Die Methode bietet also in sich selbst eine Controle, wie das bei keiner andern bisher bekannt gewordenen, der Fall ist.

Parallelversuchsreihe I.

Versuchs- No.	Milchsorte	Milchfettgehalt in Procenten			
		Seesand- methode	Gyps- verfah- ren	Eigenes Ver- fahren	Abwei- chungen + --
1	Ganze Milch	4,21	—	4,23 1,22 3,59	+ 0,02 + 0,01 + 0,02
2	"	3,57	—	3,57 4,00	± 0 + 0,02
3	"	3,98	—	3,97 4,17	— 0,01 + 0,02
4	"	4,15	—	4,14 4,11	— 0,01 ± 0
5	"	4,52	—	4,55 4,11	+ 0,03 ± 0
6	"	4,11	—	4,10 3,75	— 0,01 + 0,01
7	"	3,74	—	3,76 4,01	+ 0,02 + 0,01
8	"	4,00	—	4,01 3,90	+ 0,01 + 0,02
9	"	3,88	—	3,88 3,36	± 0 + 0,02
10	"	3,34	—	3,33 3,40	— 0,01 + 0,02
11	"	3,38	—	3,40 4,05	+ 0,02 + 0,03
12	"	4,02	—	4,05 5,08	+ 0,03 ± 0
13	"	5,08	—	5,08 4,35	± 0 + 0,02
14	"	4,33	—	4,33 3,84	± 0 + 0,02
15	"	3,82	—	3,84 3,20	+ 0,02 + 0,03
16	"	3,17	—	3,21 4,23	+ 0,04 + 0,01
17	"	4,22	—	4,23 3,78	+ 0,01 + 0,01
18	"	3,77	—	3,79 3,55	+ 0,02 + 0,01
19	"	3,54	—	3,56 3,07	+ 0,02 ± 0
20	"	3,07	—	3,07 4,24	± 0 + 0,01
21	"	4,23	—	4,23 5,28	± 0 + 0,02
22	"	5,26	—	5,27 5,32	+ 0,01 + 0,02
23	"	5,30	—	5,30 5,70	± 0 ± 0
24	"	5,70	—	5,70 0,35	± 0 ± 0
25	Magermilch	—	0,35	0,35 0,43	± 0 + 0,01
26	"	—	0,42	0,43 0,33	+ 0,01 + 0,01
27	"	—	0,32	0,32 0,59	± 0 + 0,02
28	"	—	0,57	0,58 0,39	+ 0,01 + 0,01
29	"	—	0,38	0,39 0,62	+ 0,01 + 0,02
30	"	—	0,60	0,60 0,45	± 0 + 0,02
31	"	—	0,43	0,44 0,44	+ 0,01 ± 0
32	"	—	0,44	0,44 0,44	± 0 ± 0

Parallelversuchsreihe II.

Die Bestimmung wurde ausge- führt	Seesandverfahren		Eigene Methode
	Die Proben wurden nach dem Einwiegen auf Sand übertragen und in Papier- hüllen gebracht.		Die Proben wurden nach dem Einwiegen mit Ammoniakflus- sigkeit versetzt.
	Fettgehalt in Procenten.		
Am Tage des Einwägens der Proben	3,22 3,23 3,20 3,20	Abnahme im Fettgehalt	3,21 3,23 3,21 3,21
Nach 1 tägigem Stehen	2,98 2,90	0,27	3,20 3,21
Nach 2 tägigem Stehen	2,35	0,86	3,21 3,23
Nach 3 tägigem Stehen	1,62	1,59	3,22 3,22

Den bei meinem Verfahren erhaltenen, in beide Tabellen eingetragenen Werthen ist zur Erlangung der wirklichen Fettgehalte in Procenten die Zahl 0,015 hinzuzufügen.

Da die Richtigkeit der nach meiner Methode ermittelten Zahlen schon durch den oben erbrachten Beweis festgestellt wurde, so erfolgt aus der guten Übereinstimmung dieser Zahlen mit den nach dem Seesand- oder Gypsverfahren erhaltenen Werthen, dass auch diese bei sorgfältiger Ausführung der Wahrheit sehr nahe kommen.

Die nach dieser Methode erzielten Resultate sind zur Erlangung des wahren Fettwerthes um durchschnittlich 0,03 Proc. zu vermehren.

Dass die Abweichungen in den Einzelbestimmungen bei meinem Verfahren nur unbedeutend sein können, geht schon aus folgenden Betrachtungen hervor. Das Volum der Fettschicht beträgt durchschnittlich 125 cc. Demnach enthält 1 cc derselben bei einer Milch von mittlerem Fettgehalt 5 bis 6 mg Fett. Ein Fehler beim Abmessen der 25 cc, selbst um 0,5 cc, würde demnach eine Abweichung um 2,5 bis 3 mg Fett zur Folge haben. Auf die Gesamtfettschicht bezogen bedeutet dies 0,0125 bis 0,0150 g und in Procenten der Milch berechnet: 0,0625 bis 0,075 Proc. Fett.

Die Abweichungen der Einzelbestimmungen pflegen aber nie grösser zu sein als 0,03 Proc.

Die Milchproben brauchen nur bis zum Centigramm genau abgewogen zu sein, denn ein Fehler um 0,01 g bedeutet erst eine Abweichung von durchschnittlich 0,02 Proc. Fettgehalt.

Die Wägung des Fettes selbst hat selbstverständlich genauer zu sein, denn hier ist

es wünschenswerth die Menge desselben auf 0,001 g genau zu kennen. Ein Fehler um 1 mg verursacht im Fettgehalt eine Abweichung um 0,025 Proc.

Es sei hier bemerkt, dass der zur Ausführung meines Verfahrens dienende Schüttelapparat, wie schon oben erwähnt wurde, gleichzeitig zur Bestimmung der fettfreien Trockensubstanz und der Asche Verwendung finden soll, und nur in diesem Falle, worauf in einer späteren Veröffentlichung zurückgekommen werden wird, ist es nothwendig, die gegebenen Grössenverhältnisse und die bei der Bestimmung vorgeschriebenen Mengenverhältnisse einzuhalten.

Sollte es sich indessen ausschliesslich um Ausführung einer Fettbestimmung handeln, so genügt es, unbeschadet der Genauigkeit der Resultate, den Apparat in halber Grösse zu verwenden und selbstverständlich die Mengenverhältnisse gleichzeitig zu halbiren. Es wurde dies durch einige besondere Versuche festgestellt¹⁾.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, die Resultate der Untersuchung in einem kurzen Überblick zusammenzufassen:

1. Die Methode genügt in Bezug auf Schärfe und Zuverlässigkeit der Resultate den weitestgehenden Ansprüchen.

2. Die Ausführung derselben ist eine sehr einfache und nimmt nur verhältnissmässig kurze Zeit in Anspruch.

3. Die Ausführung der Methode stellt nur geringe Anforderungen an die Geschicklichkeit des Experimentirenden und erfordert keinerlei specielle Übung.

4. Die Kosten des Verfahrens stellen sich nicht höher, als die durch andere Methoden verursachten.

5. Der zur Bestimmung dienende Apparat ist ein wenig zerbrechlicher und verhältnissmässig billiger.

6. Die Schnelligkeit der Ausführung oder Zuverlässigkeit der Resultate ist in keiner Weise von der Höhe des Fettgehaltes der Milch, wie dies bei den meisten andern Methoden der Fall ist, abhängig.

7. Das Verfahren ist in sehr einfacher Weise auf seine Richtigkeit zu prüfen.

Wiesbaden, im Januar 1888.

¹⁾ Der Apparat ist in beiden Grössen von 100 und 200 cc Scalinhalt bei Franz Müller in Bonn in tadelloser Ausführung zu beziehen.

Das Creolin.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium von Dr. R. Frühling u. Dr. Julius Schulz in Braunschweig.

Von

Dr. R. Frühling.

In dieser Zeitschrift S. 72 veröffentlicht V. Gerlach eine Abhandlung über das Creolin, in welcher derselbe die wichtigsten Eigenschaften dieses Stoffes und eine Reihe eingehender, mit demselben angestellter Versuche beschreibt, der brennenden Frage aber, was denn eigentlich das Creolin sei oder woraus es bestehe, leider nicht nähertritt. Der Verfasser schenkt anscheinend der bekannten, diesbezüglichen Versicherung des Prospectes der Erfinder Glauben und belässt dem „Geheimmittel“ vorläufig seinen Schleier.

Auch in unserm Laboratorium bot sich vor Kurzem die Gelegenheit dar, mit dem vielgenannten Stoffe Bekanntschaft zu machen (wir erhielten eine Probe „echtes“ Creolin von Pearson & Co. in Hamburg zur Untersuchung); aber während unsere Beobachtungen über das Verhalten desselben zu verschiedenen Stoffen sich mit denen, welche Gerlach in der erwähnten Abhandlung anführt, vollständig decken, so sind wir doch, im Gegensatz zu ihm, zu einer wesentlich andern Schlussfolgerung gekommen. —

Übergiesst man Creolin in einer Porzellanschale mit Alkohol, so entsteht eine vollständige, klare Lösung, welche beim Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade einen Rückstand lässt, der unter einer zusammenhängenden, gallertartigen, schwarzbraun gefärbten, oberen Schicht eine Ansammlung von schwarzer, theerölartiger Flüssigkeit zeigt. Die gallertartige Schicht lässt sich am besten mit einem unreinen „Seifenleim“ vergleichen.

Setzt man nun zu diesem Abdampfückstande Wasser in reichlicher Menge, kocht die entstehende Emulsion längere Zeit, lässt erkalten und absitzen, so trennt sich der Schaleninhalt in eine graubräunliche, wässrige, undurchsichtige Flüssigkeit und in einen darunter stehenden Rest schwarzer, schwerer Theeröle. Auf ein genässtes Papierfilter gebracht, filtrirt die erstgenannte Flüssigkeit unverändert und bei genügender Verdünnung schnell hindurch, während auf dem Filter der Gesamtgehalt an schwarzen Theerölen zurückbleibt.

Das Filtrat, eine stark schäumende, schlüpfrig anzufühlende Flüssigkeit ist eine Seifenlösung; nach Zusatz verdünnter